

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19) [logo]
European Patent Office

[bar code]

2

(11) Publication No.: **0 553 662 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(21) Application No.: **93100548.2**

(51) Int. Cl.⁵: **G03F 7/09, G03F 7/027**

(22) Date of application: **01/15/93**

(30) Priority: **01/29/92 DE 4202332**

(71) Applicant: **BASF Lacke + Farben AG
Glasuritstrasse 1
W-4400 Münster (DE)**

(43) Date of publication of application:
08/04/93 Patent Gazette 93/31

(84) Named contract countries:
DE FR GB IT

(72) Inventor: **Loerzer, Thomas, Dr.
Erlenbergstrasse 37
W-6730 Neustadt (DE)**
Inventor: **Telser, Thomas, Dr.
Langer Wiesenweg 13
W-6940 Weinheim (DE)**
Inventor: **Zwez, Thomas, Dr.
Allmendstrasse 8
W-7500 Karlsruhe 51(DE)**

(74) Agent: **Karau, Wolfgang, Dr. et al
BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen (DE)**

(54) **Light sensitive blend for the production of embossing and printing molds.**

(57) The invention relates to a light sensitive blend consisting of
(a) at least one block copolymer consisting of styrene, butadiene, and/or isoprene,
(b) at least of a photo-polymerizable, at least singly olefinic unsaturated organic compound,
(c) at least one photo initiator,
and
(d) at least one azoic dye.

The inventive blend is suitable for the production of embossing and printing molds.

EP 0 553 662 A1

Rank Xerox (UK) Business Services
(3.10/3.6/3.3.1)

The invention relates to a light sensitive blend, essentially consisting of a block copolymer consisting of styrene, butadiene, and/or isoprene, at least one photo-polymerizable, at least singly olefinic unsaturated organic compound, a photo-initiator, and at least one certain dye. This blend is suitable for the production of embossing and printing molds, especially for flexographic printing plates.

Light sensitive layers of photo-polymerizable mixtures for the production of embossing and printing molds, especially of flexographic printing plates, have been described many times. If, for instance, flexographic printing plates are produced in the embossing thicknesses commonly used in the printing industry of approximately 1.7 to 6.4 mm, in accordance with DE-A 2138582, 2223808, 2364873, 2610206, 2631837, 2720228, 2815678, and the US patent specifications 2948611, 3024180, 3674486, 3798035, and 3951657, they contain a low exposure margin, i.e. the time necessary in order to anchor grid, lines, or screen that is nearly equal to the time at which the intermediate depth in the negative i-point falls below a lower threshold. That is why the exposure time must be maintained exactly in the production of printing mold, in order to achieve a printing mold with the best results. Otherwise, grid, lines, and/or screen do not stand up, or the intermediate depths are insufficient, respectively, so that, for instance, the screen surfaces are poorly produced during printing.

The invention at hand is based on the task of achieving photo-polymerizable mixtures by adding small amounts of an organic compound in layers so that the exposure margin is improved in the known production process without essentially negatively influencing any other characteristics of the photo-polymerizable mixtures by means of the adding process in the production of embossing molds. In particular, it was desired to find additives to the photo-polymerizable mixtures that enable a visual evaluation of the image-like exposed mold before the development step by simultaneously changing the absorption behavior in order to eliminate the time and energy consuming development process in case of missed exposures.

Surprisingly it was found that light sensitive layers containing blends of block copolymers on the basis of styrene, butadiene, and/or isoprene, photo-polymerizable ethylenic unsaturated monomer organic compounds, photo-initiators, and certain azoic dyes, are excellently suitable for the production of embossing and printing molds, in particular for flexographic printing plates, that possess the desired processing characteristics, as well as a substantially improved exposure margin.

Subject of the intention at hand is a light sensitive blend, essentially consisting of

- (a) at least one block copolymer consisting of styrene, butadiene, and/or isoprene,
- (b) at least one photo-polymerizable, at least singly olefinic unsaturated organic compound,
- (c) at least one photo initiator,
- and
- (d) at least one azoic dye,

characterized in that the blend contains at least one azoic dye of one of the general formulas (I) to (V) as the dye

[see source for formulas]

in which

R¹ = H, OH, O⁻, COOH, or COO⁻
R² = H, or NO₂,
R³ = H, or SO₃H,
R⁴ = H, OH, or O⁻
R⁵ = H, or phenyl,
R⁶ = H, or CH₃,

Provided that in case of R¹ = O⁻, or COO⁻ and R⁴ = O⁻ two molecules each of the azoic dye of the general formula (I) are connected to one another via a Cr⁺⁴ central atom to a Cr⁺⁴ complex,

R⁷ = H, CH₃, COOH, COOR with R = C₁ to C₁₂ alkyl, OCH₃, or NO₂,
R⁸ = H,

[see source for formula] -N=N, -N=N CH₃, or -N=N CH₃ CH₃

R⁹ = H, CH₃, NO, or SO₃H,

R¹⁰ = H, OH, NH₂, NHR, or NR₂ with R = C₁ to C₁₂ alkyl,

R¹¹ = H, OH, NH₂, NHR, or NR₂ with R = C₁ to C₁₂ alkyl,

R¹² = H, C₁ to C₁₂ alkyl, or SO₃H.

The inventive light sensitive blend preferably contains

60 to 90 weight parts of the component (a),

1 to 20 " " " " (b),

0.01 to 10 " " " " (c),

and

0.001 to 0.1 " " " " (d)

Subject of the invention at hand is also a method for the production of embossing and printing molds by means of image-like exposure of a light sensitive layer with actinic light applied to a carrier, and the development of the embossing mold by means of rinsing of the unexposed layer parts, characterized in that the light sensitive layer essentially consists of the light sensitive blend according to the invention at hand.

The inventive method is suitable for the production of embossing high-pressure molds, in particular for the production of flexographic printing molds.

Particular benefits of the inventive light sensitive blends are an improved image, as well as an improved construction of intermediate depths in the production of embossing molds.

The following must be mentioned as the construction components of the inventive light sensitive blends:

As component (a), the light sensitive blends contain at least one block copolymer consisting of styrene and butadiene, and/or isoprene, such as styrene/isoprene/styrene-copolymer. Such suitable block copolymers, and their production are, for instance, described in Cunningham, R.E., et al., J. Appl. Polymer Sci., 12, 1 (1968). The monomer relationship in the block copolymer is usually at 10-30 weight percent styrene, and 70-90 weight percent butadiene, or isoprene, or 70-90 weight percent of a butadiene/isoprene blend. The shore-A-values of the block copolymers are between approximately 30 and 70.

Component (a) in the inventive light sensitive blend is usually contained in amounts of 60 to 90, preferably 70 to 80 weight parts. Preferred as components (a) are block copolymers consisting of 15-20 weight percent styrene, and 80-85 weight percent isoprene, butadiene, or butadiene/isoprene blend.

As component (b), the commonly photo-polymerizable one or more parts of ethylenic unsaturated organic compounds are suitable, as they are used for the production of photo-polymer printing plates, and are compatible with the component (a). Examples for component (b) are the ester of acrylic acid, and/or methacrylic acid with monovalent or polyvalent alcohols, such as butyl(meth)acrylate, 2-ethyl-hexyl(meth)acrylate, lauryl(meth)acrylate, ethylenglycoldimethacrylate, butanediol-1,4-di(meth)acrylate, neopentylglycoldimethacrylate, hexandedioldi(meth)acrylate, 2-hydroxyethylmethacrylate, 3-methylpentanedioildiacrylate, 2-hydroxypropylacrylate, 1,1,1-trimethylolpropanetri(meth)acrylate, di-, tri-, and tetra-ethyleneglycoldiacrylate, tripropyleneglycoldiacrylate, pentaerythrittetraacrylate. Suitable is also vinylester of aliphatic monocarboxylic acids, such as vinyloleate and divinyl of alcohols such as octadecylvinylether, or butanediol-1,4-divinyl. By choosing the appropriate monomers and monomer

EP 0 553 662 A1

blends, the characteristics of the inventive photo-polymerizable blends can be modified for a specific purpose.

Component (b) in the inventive light sensitive blend generally exists in amounts of 1 to 20, preferably 5 to 12 weight parts.

As the component (c), the inventive light sensitive blend contains one or more photo-initiators in amounts of 0.01 to 10, preferably 0.01 to 5 weight parts.

Examples for suitable photo-initiators (c) are aromatic keto compounds, such as benzoin, benzoin derivatives, such as their methyl, isopropyl, n-butyl, or isobutylether, symmetric or asymmetric substituting benzil ketals, such as benzildimethylketal.

As the component (d), the inventive light sensitive blend contains one or more azoic dyes of the general formulas (I) through (V)

[see source for formulas]

in which

R¹ = H, OH, O⁻, COOH, or COO⁻
R² = H, or NO₂,

R³ = H, or SO₃H,

R⁴ = H, OH, or O⁻

R⁵ = H, or phenyl,

R⁶ = H, or CH₃,

EP 0 553 662 A1

provided that in case of $R^1 = O^-$, or COO^- and $R^4 = O^-$ two molecules each of the azoic dye of the general formula (I) are connected to one another via a Cr^{+4} central atom to a Cr^{+4} complex,

$R^7 = H, CH_3, COOH, COOR$ with $R = C_1$ to C_{12} alkyl, preferably C_1 to C_4 alkyl, such as for instance methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, t-butyl, OCH_3 , or NO_2 ,

$R^8 = H,$

[see source for formula. "oder" = or]

$R^9 = H, CH_3, NO$, or SO_3H ,

$R^{10} = H, OH, NH_2, NHR$, or NR_2 with $R = C_1$ to C_{12} alkyl, preferably C_1 to C_4 alkyl, such as for instance methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, t-butyl

$R^{11} = H, OH, NH_2, NHR$, or NR_2 with $R = C_1$ to C_{12} alkyl, preferably C_1 to C_4 alkyl, such as for instance methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, t-butyl

$R^{12} = H, C_1$ to C_{12} alkyl, preferably C_1 to C_4 alkyl, such as for instance methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, t-butyl or SO_3H

Blends of azoic dyes falling under the general formulas (I) through (V) may also be used. Component (d) in the inventive light sensitive blend exists in amounts of 0.001 to 0.1, preferably 0.005 to 0.02 weight parts in the light sensitive blend.

The inventive light sensitive blend may contain additional additives that are common in the production of printing plates in lower amounts of up to 20 weight parts.

In order to avoid thermal polymerization of the monomers (b), the inventive blends may contain inhibitors, such as p-methoxyphenol, hydrochinon, 2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenol, or other commercially available inhibitors. A prerequisite for the selection of such inhibitors is the lack of any considerable self-absorption in the actinic area, in which the simultaneously used photo-inhibitor absorbs.

In order to control the hardness of the inventive light sensitive blends, additives known from rubber processing, such as softeners, can generally be used. For example, the addition of paraffin oils acting as softeners in certain amounts results in soft-flexible layers with good rebound elasticity. Additions of oligomerstyrol, low-molecular styrolcopolymers, statistic styrene/butadiene-copolymers with high styrene contents, and of γ -methylstyrene-copolymers increases the hardness of the exposed layers.

The inventive blends distinguish themselves by their good processing ability in the production of layers. The blends can be produced according to the known method, and processed to layers of any desired thickness. For example, layers of the blends consisting of solutions in suitable solution agents (toluene, methylisobutylketone, cyclohexane) can be produced by means of pouring them onto respective layer carriers. Such layers can also be produced by pressing, extruding and calendering.

The thickness of the layers can be varied easily depending on the application purpose; for light sensitive recording elements, such as flexographic printing plates, the thickness varies between 0.01 and 6.5.

Suitable as the carrier for the layers of the inventive light sensitive blends are flexible materials, such as foils consisting of polyethylenterephthalate, polybutylenterephthalate, polycarbonate with sufficiently high elasticity module in order to be suitable as a dimensionally stable carrier material.

Commercially available one- or two-component adhesives can be used as the tacky layers between the layers of the inventive light sensitive blends and carriers of the layers, the type of which depends on the material used for the carriers of the layers, and on the photo-polymerizable layers to be applied. Frequently

used adhesives are the commercially available reaction adhesives on polyurethane and polychloroprene basis that can be applied to the layers to be combined by means of substrating or pouring in suitable layer thickness.

6
EP 0 553 662 A1

It is often beneficial to apply a bonded, thin, tacky-free coating to the layer of the inventive light sensitive blend that consists of a hard, tacky-free, transparent, and tear-resistant foil forming polymer, such as polyamide dissolvable in a developing solution, copolyamide, polyurethane, or cyclorubber with high cyclization degree. Purposefully, the thickness of this coating is approximately 0.5 to 20 µm. This coating allows, for instance, an tacky-free, blister-free negative surface in the production of embossing printing plates, which in some cases is not possible without it due the surface stickiness of the layer from the photo-polymerizable blend. Generally, the coating is washed away with uncured layer parts during the development of the exposed parts of the layer to an embossing layer.

Furthermore, it is often beneficial to add a peelable protective foil, such as a polyester foil, to the coating, whereby is can also be applied to the photo-polymerizable layer together with the coating. The protective foil is generally peeled off of the image-like exposure, while the coating usually remains on the layer.

In a generally known way, layers of the inventive light sensitive blends can be processed to embossing molds by way of image-like exposure of the layer and subsequent removal, in particular by way of rinsing of the unexposed, or uncured, respectively, layer parts using a developer solution, which are especially suitable for flexographic prints. For the exposure, which can occur by way of flat or round exposure, the common light source of actinic light, such as commercially available UV fluorescence tubes, or mercury high-pressure lamps are suitable. The wavelength emitted should preferably be 300 to 400 nm, or adjusted to the self-absorption of the photo-initiator contained within the photo-polymerizable layer. Examples for rinsing of the uncured parts of the layer for embossing development are chlorinated hydrocarbons, such as tetrachlorethane, hydrocarbons, such as hydrated crude oil fractions, or other organic solutions, such as methylisobutylketon, or mixture of such solutions containing low alcohols for controlling the rinsing effect.

The parts and percentages mentioned in the examples refer to the weight, unless otherwise specified.

Production of a blend of the components (a) to (c) by using a softener and an inhibitor against thermal polymerization (= blend A):

A blend consisting of 80 parts of a styrene/isoprene/styrene-three-block polymers (such as Cariflex® TR 1107 [from 15 weight percent of styrene and 85 weight percent of isoprene] by Deutsche Shell Chemie GmbH), 10 parts of hexanedioldiacrylate, 10 parts of hexanedioldimethacrylate, 10 parts of a white oil, which contains 60% of paraffinically bonded, and 40% of naphthenically bonded hydrocarbon, 0.7 parts of 2,6-di-tert.-butylcresol and 0.7 parts of benzildimethylketal was produced.

Comparison example 1 (=V1)

A flexographic rough plate with a layer thickness of 2.84 mm was produced from blend A without the addition of any further additives. In order to evaluate the exposure characteristics, the exposure series was done in 3 min-steps. The exposure medium was a nyloflex®-fill-flat exposure medium by BASF L + F Aktiengesellschaft; for the development the nyloflex-fill continuous washer by BASF L + F Aktiengesellschaft with nylosolv® (= blend consisting of 80 weight % of a hydrated crude oil fraction and 20 weight % of pentanol) as the developer solution. Processing occurred in accordance with the work instruction for nyloflex® FA (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Dept. Reproduction Technology).

The exposure characteristics achieved are listed under V1 in table 2.

Comparison example 2 (=V2)

120 ppm of rhodamin 3 GO (Cl basic red 4) was homogenously added to blend A. A flexographic rough plate with a thickness of 2.84 mm was produced using this blend. The further processing and inspection

was performed as described in V1. The exposure characteristics achieved are listed under V2 in table 2.

Comparison example 3 (= V3)

120 ppm Victoria true blue BO (Cl basic blue 7) was homogenously added to blend A. The further processing and inspection was performed as described in V2. The exposure characteristics achieved are listed under V3 in table 2.

7
EP 0 553 662 A1

Comparison example 4 (= V4)

120 ppm of anthrachinon blue 2 GA (Cl acid blue 7) was homogenously added to blend A. The further processing and inspection was performed as described in V2. The exposure characteristics achieved are listed under V4 in table 2.

Examples 1 to 10

The azoic dyes listed under 1 to 10 in table 1 were homogenously added to blend A in an amount of 120 ppm. The further processing and inspection was performed as described in V2. The exposure characteristics are listed under B1 to B10 in table 2.

Table 1:

| No. | Formula | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ |
|-----|-------------------------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|------------------------------|-----------------|
| 1 | (I) Cr ⁺⁴ | O ⁻ | NO ₂ | H | O ⁻ | phenyl | CH ₃ |
| 2 | (I) Cr ⁺⁴ | | COO ⁻ | H | H | O ⁻ | phenyl |
| 3 | (I) Cr ⁺⁴ | O ⁻ | NO ₂ | SO ₃ H | O ⁻ | phenyl | CH ₃ |
| 4 | (I) Cr ⁺⁴ | | COO ⁻ | H | H | O ⁻ | phenyl |
| 5 | (I) | H | H | H | OH | phenyl | CH ₃ |
| No. | Formula | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ |
| 6 | (II) | NH ₂ | NH ₂ | - | H | H | H |
| 7 | (IV) | OH | H | CH ₃ | CH ₃ | 2-CH ₃ -phenylazo | H |
| 8 | (IV) | OH | H | - | CH ₃ | 2-CH ₃ -phenylazo | H |
| 9 | (IV) | OH | H | - | OCH ₃ | H | H |
| 10 | (IV) | OH | H | - | H | H | H |

EP 0 553 662 A1

Table 2

| Example/comparison example | Dye: | Conc. ppm | VBZ sec | UBG min | OBG min | BLS Min |
|----------------------------|------------------------|--------------|------------|------------|------------|------------|
| V1 | - | 0 | 15 | 9 | 12 | 3 |
| V2 | rhodamin 3 GO | 120 | 30 | 12 | 12 | 0 |
| V3 | victoria true blue BO | 120 | 40 | 9 | 12 | 3 |
| V4 | anthrachinon blue 2 GA | 120 | 25 | 9 | 9 | 0 |
| B1 | No.1 | 120 | 60 | 9 | 18 | 9 |
| B2 | No.2 | 120 | 60 | 9 | 18 | 9 |
| B3 | No.3 | 120 | 30 | 9 | 18 | 9 |
| B4 | No.4 | 120 | 50 | 9 | 18 | 9 |
| B5 | No.5 | 120 | 180 | 9 | 18 | 9 |
| B6 | No.6 | 120 | 200 | 9 | 18 | 9 |
| B7 | No.7 | 120 | 45 | 9 | 21 | 12 |
| B8 | No.8 | 120 | 60 | 12 | 30 | 28 |
| B9 | No.9 | 120 | 60 | 9 | 21 | 12 |
| B10 | No.10 | 120 | 140 | 9 | 30 | 21 |

VBZ = "pre-exposure time" that is necessary to achieve an embossing depth of 0.7 mm.
 UBG = "lower exposure time" is the time in which a) a lined grid consisting of 55 µm lines, b) free-standing points with a diameter of 250 µm, and c) a screen of 3% tonal value are well fused at embossing depths of up to 0.7 mm.
 OBG = "upper exposure threshold" is the time in which the intermediate depth of a negative point of a diameter of 400 µm is at least 70 µm.
 BLS = "exposure margin" is the difference of OBG and UBG.

Patent Claims

1. Light sensitive blend, essentially consisting of
 - (a) at least one block copolymer consisting of styrene, butadiene, and/or isoprene,
 - (b) at least one photo-polymerizable, at least single olefinic unsaturated organic compound,
 - (c) at least one photo-initiator,
and
 - (d) at least one dye,

characterized in that the blend contains (d) at least one azoic dye of one of the general formulas (I) to (V) as the dye

EP 0 553 662 A1

[see source for formulas]

in which

R¹ = H, OH, O⁻, COOH, or COO⁻
R² = H, or NO₂,

R³ = H, or SO₃H,

R⁴ = H, OH, or O⁻

R⁵ = H, or phenyl,

R⁶ = H, or CH₃,

Provided that in case of R¹ = O⁻, or COO⁻ and R⁴ = O⁻ two molecules each of the azoic dye of the general formula (I) are connected to one another via a Cr⁺⁴ central atom to a Cr⁺⁴ complex,

R⁷ = H, CH₃, COOH, COOR with R = C₁ to C₁₂ alkyl, OCH₃, or NO₂,

R⁸ = H,

EP 0 553 662 A1

[see source for formula] -N=N, -N=N CH₃, or -N=N CH₃, CH₃

R⁹ = H, CH₃, NO, or SO₃H,

R¹⁰ = H, OH, NH₂, NHR, or NR₂ with R = C₁ to C₁₂ alkyl,

R¹¹ = H, OH, NH₂, NHR, or NR₂ with R = C₁ to C₁₂ alkyl,

R¹² = H, C₁ to C₁₂ alkyl, or SO₃H.

2. Light sensitive blend according to claim 1, characterized in that it contains

61 to 90 weight parts of the component (a),

1 to 20 " " " " (b),

0.01 to 10 " " " " (c),

and

0.001 to 0.1 " " " " (d)

3. Light sensitive blend according to claims 1 or 2, characterized in that it contains an additive of a softener, and/or of an inhibitor against the thermal polymerization.

4. Method for the production of embossing and printing molds by means of image-like exposure of a light sensitive layer with actinic light applied to a carrier, and the development of the embossing mold by means of rinsing of the unexposed layer parts, characterized in that the light sensitive layer essentially consists of the light sensitive blend according to one of the preceding claims.

[logo] European
Patent Office

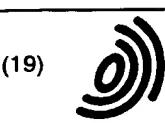
EUROPEAN RESEARCH REPORT

No. of Application

EP 93 10 0548

| RELEVANT DOCUMENTS | | | |
|--------------------|---|---------------------|--|
| Category | Identification of document including, if required, relevant parts | relates to claim | CLASSIFICATION OF APPLICATION (Int. Cl.5) |
| Y | EP-A-0 422 488 (BASF) * page 4, line 32 - line 45 * * page 7, line 12 - page 8, line 14; claim 1 * | 1-4 | G03F7/09 G03F7/027 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 8, no. 275 (P-321) (1712) December 15, 1984 & JP-A-59 142 538 (TOKIO OHKA) August 15, 1984 * Abstract * | 1-4 | |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 10, no. 278 (P-499)(2334) September 20, 1986 & JP-A-61 098 344 (FUHI) May 16, 1986 * Abstract * | 1-4 | |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vo. 12, no 429 (P-785) (3276) November 14, 1988 & JP-A-63 161 443 (SUMITOMO) July 5, 1988 * Abstract * | 1-4 | |
| Y | JP-A-63 309 568 (MITSUBISHI) * Abstract * * page 6, left column, line 25 - line 26 * | 1-4 | |

| | | | RESEARCHED SUBJECTS (Int. Cl. 5) |
|---|--|---|-------------------------------------|
| The research report at hand was compiled for all patent claims | | | |
| Research Location DEN HAAG | Final research date APRIL 20, 1993 | Examiner MAGRIZOS S. | |
| CATEGORY OF DOCUMENTS MENTIONED X: of particular importance when viewed by itself Y: of particular importance in combination with another Publication of the same category A: technological background O: disclosure not in writing P: intermediate literature | | T: theories or principals the invention is based on E: older patent document, that was not published until on or after the application date D: document listed in the application L: document listed for other reasons A: member of the same patent family, corresponding document | |



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 553 662 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.10.1998 Patentblatt 1998/44

(51) Int Cl.⁶: G03F 7/09, G03F 7/027

(21) Anmeldenummer: 93100548.2

(22) Anmeldetag: 15.01.1993

(54) Lichtempfindliches Gemisch zur Herstellung von Relief- und Druckformen

Photosensitive mixture for production of relief and printing forms

Mélange sensible à la lumière pour production de formes relief et d'impression

(84) Benannte Vertragsstaaten:

(30) Priorität: 29.01.1992 DE 4202332

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.08.1993 Patentblatt 1993/31

(73) Patentinhaber: **BASF Coatings
Aktiengesellschaft
48165 Münster (DE)**

(72) Erfinder:

- **Loerzer, Thomas, Dr.**
W-6730 Neustadt (DE)
- **Telser, Thomas, Dr.**
W-6940 Weinheim (DE)
- **Zwez, Thomas, Dr.**
W-7500 Karlsruhe 51 (DE)

(74) Vertreter: Isenbrück, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte
Bardeshle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter
-Geissler & Partner
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 275
(P-321)(1712) 15. Dezember 1984 & JP-A-59 142
538 (TOKYO OHKA) 15. August 1984
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 278
(P-499)(2334) 20. September 1986 & JP-A-61 098
344 (FUJI) 16. Mai 1986
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 429
(P-785)(3276) 14. November 1988 & JP-A-63 161
443 (SUMITOMO) 5. Juli 1988

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 553 662 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches Gemisch, im wesentlichen bestehend aus einem Blockcopolymerisat aus Styrol, Butadien und/oder Isopren, mindestens einer photopolymerisierbaren, mindestens einfach olefinisch ungesättigten organischen Verbindung, einem Photoinitiator und mindestens einem bestimmten Farbstoff. Dieses Gemisch eignet sich für die Herstellung von Relief- und Druckformen, insbesondere für Flexodruckplatten.

Lichtempfindliche Schichten photopolymerisierbarer Mischungen für die Herstellung von Relief- und Druckformen, insbesondere von Flexodruckplatten, sind vielfach beschrieben worden. Stellt man z.B. mit solchen bekannten Mischungen Flexodruckplatten in den in der Druckindustrie üblichen Reliefstärken von ca. 1.7 bis 6.4 mm her, z.B. nach den DE-A 2138582, 2223808, 2364873, 2610206, 2631837, 2720228, 2815678, EP-A-0 442 488 und den US-Patentschriften 2948611, 3024180, 3674486, 3798035 und 3951657, so zeigen diese einen geringen Belichtungsspielraum, d.h., die Zeit, die notwendig ist, um Gitter, Linien oder Raster zu verankern, ist annähernd gleich groß wie die Zeit, bei denen die Zwischentiefe im negativen i-Punkt eine Untergrenze unterschreitet. Dadurch muß bei der Herstellung der Druckform die Belichtungszeit genau eingehalten werden, um eine optimale Druckform zu erhalten. Andernfalls stehen Gitter, Linien und/oder Raster nicht, bzw. die Zwischentiefen sind ungenügend, so daß beim Drucken z.B. die Rasterflächen schlecht wiedergegeben werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, durch kleine Mengen eines Zusatzes einer organischen Verbindung zu Schichten photopolymerisierbarer Mischungen zu erreichen, daß bei der bekannten Herstellung von Reliefformen der Belichtungsspielraum verbessert wird, ohne daß durch die Zusätze die anderen Eigenschaften der photopolymerisierbaren Mischungen bei der Reliefformherstellung wesentlich negativ beeinflußt werden. Bevorzugt sollten diese Zusätze die erforderliche Mindestbelichtungszeit nicht nachteilig verändern. Ganz besonders war gewünscht, Zusätze zu den photopolymerisierbaren Mischungen zu finden, die gleichzeitig durch Änderung des Absorptionsverhaltens eine visuelle Beurteilung der bildmäßig belichteten Form vor dem Entwicklungsschritt ermöglichen, um im Falle von Fehlbelichtungen den zeit- und energieaufwendigen Entwicklungsprozeß zu sparen.

Überraschend wurde gefunden, daß sich lichtempfindliche Schichten, die Gemische aus Blockcopolymerisaten auf Basis Styrol, Butadien und/oder Isopren, photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten monomeren organischen Verbindungen, Photoinitiator und bestimmten Azofarbstoffen enthalten, vorzüglich für die Herstellung von Relief- und Druckformen, insbesondere Flexodruckplatten eignen, die die gewünschten Verarbeitungseigenschaften und einen deutlich verbesserten Belichtungsspielraum aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein lichtempfindliches Gemisch, im wesentlichen bestehend aus

(a) mindestens einem Blockcopolymerisat aus Styrol, Butadien und/oder Isopren,

(b) mindestens einer photopolymerisierbaren mindestens einfach olefinisch ungesättigten organischen Verbindung,

(c) mindestens einem Photoinitiator,
und

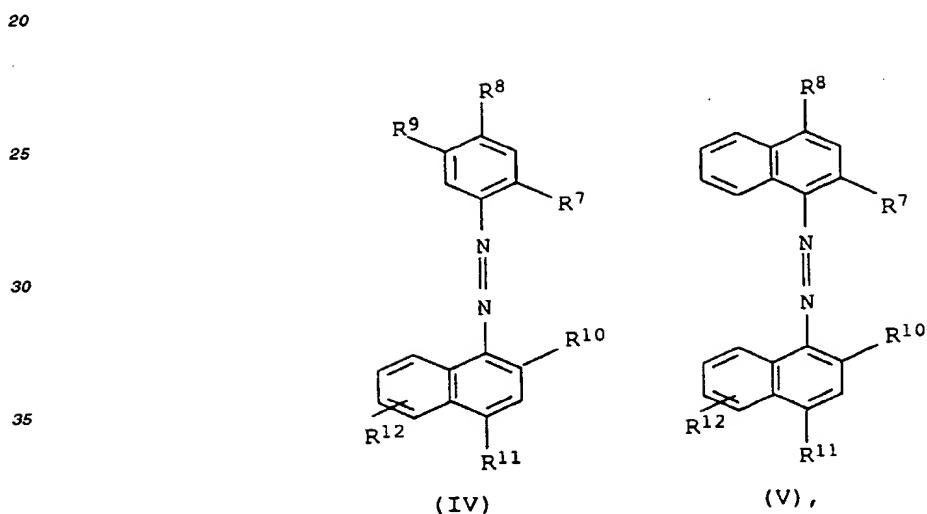
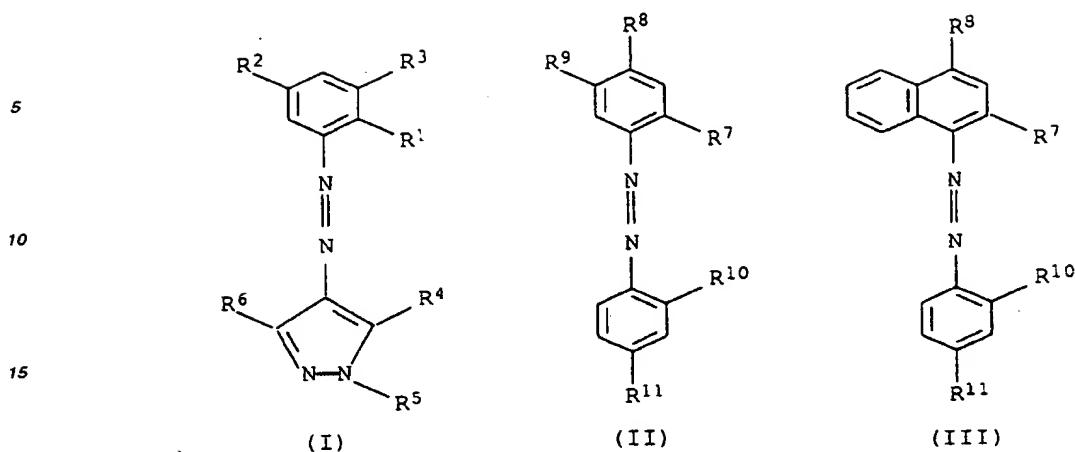
(d) mindestens einem Farbstoff,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Gemisch als Farbstoff (d) mindestens einen Azofarbstoff einer der allgemeinen Formeln (I) bis (V) enthält

45

50

55



40

worin

R¹ = H, OH, O⁻, COOH oder COO⁻,

45 R² = H oder NO₂,

R³ = H oder SO₃H,

R⁴ = H, OH oder O⁻

R⁵ = H oder Phenyl,

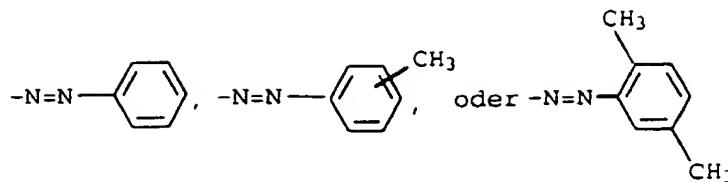
R⁶ = H oder CH₃,

50 mit der Maßgabe, daß für den Fall R¹ = O⁻ oder COO⁻ und R⁴ = O⁻ jeweils zwei Moleküle der Azofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) miteinander über ein Cr⁺⁴-Zentralatom zu einem Cr⁺⁴-Komplex verbunden sind,

R⁷ = H, CH₃, COOH, COOR mit R = C₁- bis C₁₂-Alkyl, OCH₃ oder NO₂,

R⁸ = H,

55



R⁹ = H, CH₃, NO₂ oder SO₃H,
R¹⁰ = H, OH, NH₂, NHR oder NR₂ mit R = C₁- bis C₁₂-Alkyl,
R¹¹ = H, OH, NH₂, NHR oder NR₂ mit R = C₁- bis C₁₂-Alkyl,
R¹² = H, C₁- bis C₁₂-Alkyl oder SO₃H.

Das erfindungsgemäße lichtempfindliches Gemisch enthält vorzugsweise

60 bis 90 Gewichtsteile der Komponente (a),

1 bis 20 (b),

0.01 bis 10 (c)

und

0,001 bis 0,1 (d)

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Relief- und Druckformen durch bildmäßiges Belichten einer auf einen Träger aufgebrachten lichtempfindlichen Schicht mit aktinischem Licht und Entwickeln der Reliefform durch Auswaschen der unbelichteten Schichtanteile, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die lichtempfindliche Schicht im wesentlichen aus dem lichtempfindlichen Gemisch gemäß der vorliegenden Erfindung besteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung von Reliefhochdruckformen, insbesondere zur Herstellung von Flexodruckformen.

Besondere Vorteile der erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische sind die damit erhältliche verbesserte Bildwiedergabe sowie die verbesserte Ausbildung von Zwischentiefen bei der Reliefformherstellung.

Zu den Aufbaukomponenten der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemischen ist im einzelnen folgendes auszuführen.

Als Komponente (a) enthalten die erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische mindestens ein Blockcopolymersat aus Styrol und Butadien und/oder Isopren, beispielsweise Styrol/ Isopren/Styrol-Copolymerisate. Derartige geeignete Blockcopolymersate und deren Herstellung sind z.B. beschrieben in Cunningham, R.E., et al., J. Appl. Polymer Sci., 12, 1 (1968). Die Monomerverhältnisse im Blockcopolymersat liegen im allgemeinen bei 10-30 Gewichtsprozent Styrol und 70-90 Gewichtsprozent Butadien oder Isopren oder 70-90 Gewichtsprozent eines Butadien/Isopren gemisches. Die Shore-A-Werte der Blockcopolymersate liegen zwischen etwa 30 und 70.

Komponente (a) ist im erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemisch im allgemeinen in Mengen von 60 bis 90, vorzugsweise 70 bis 80 Gewichtsteilen enthalten. Bevorzugt als Komponente (a) sind Blockcopolymerisate aus 15-20 Gewichtsprozent Styrol und 80-85 Gewichtsprozent Isopren, Butadien oder Butadien/Isopren gemisch.

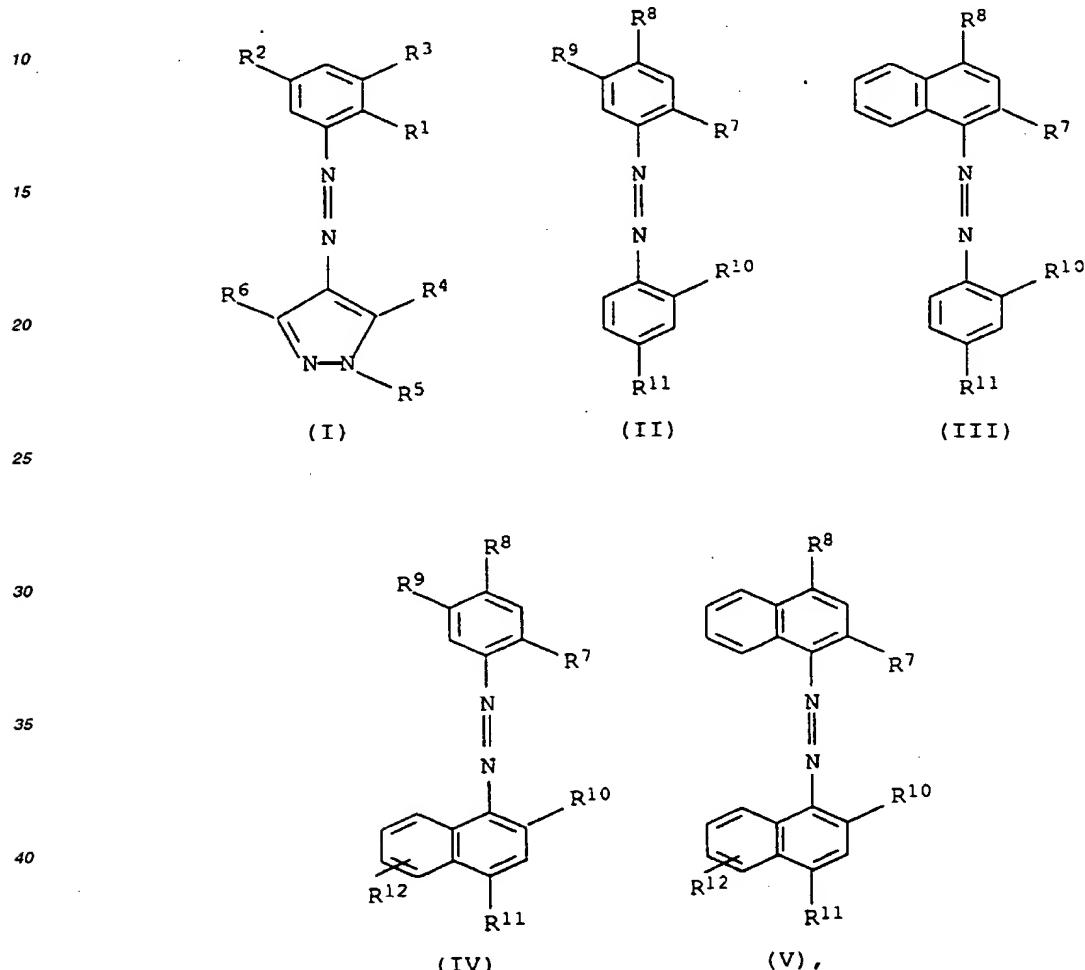
Als Komponente (b) eignen sich die üblichen photopolymerisierbaren ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten organischen Verbindungen, wie sie für die Herstellung photopolymerer Druckplatten eingesetzt werden und mit der Komponente (a) verträglich sind. Als Beispiele für die Komponente (b) seien genannt die Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie Butyl(meth)acrylat, 2-Ethyl-hexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-di(meth)acrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Methylpentandiacyrat, 2-Hydroxypropylacrylat, 1,1,1-Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Di-, Tri- und Tetraethylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Pentaerythrittetraacrylat. Geeignet sind auch Vinylester aliphatischer Monocarbonsäuren wie Vinyloleat und Vinylether von Alkoholen wie Octade-cylvinylether oder Butandiol-1,4-divinylether. Durch geeignete Wahl der Monomeren und Mischungen von ihnen können die Eigenschaften der erfundungsgemäßen photopolymerisierbaren Gemische für den speziellen Zweck modifiziert werden.

Komponente (b) ist im erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemisch im allgemeinen in Mengen von 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 12 Gewichtsteilen im erfindungsgemäßem lichtempfindlichen Gemisch vorhanden.

Als Komponente (c) enthält das erfindungsgemäße lichtempfindliche Gemisch einen oder mehrere Photoinitiatoren in Mengen von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gewichtsteilen.

Beispiele für geeignete Photoinitiatoren (c) sind aromatische Ketoverbindungen, wie Benzoin, Benzoinderivate, wie dessen Methyl-, Isopropyl-, n-Butyl- oder Isobutylether, symmetrisch oder unsymmetrisch substituierte Benzilketale, wie Benzildimethylketal.

Als Komponente (d) enthält das erfindungsgemäße lichtempfindliche Gemisch einen oder mehrere Azofarbstoffe der allgemeinen Formeln (I) bis (V)

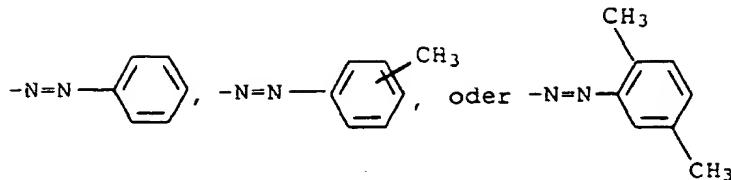


50 R¹ = H, OH, O⁻, COOH oder COO⁻,
 R² = H oder NO₂,
 R³ = H oder SO₃H,
 R⁴ = H, OH oder O⁻
 R⁵ = H oder Phenyl,
 R⁶ = H oder CH₃,

 55 mit der Maßgabe, daß für den Fall R¹ = O⁻ oder COO⁻ und R⁴ = O⁻ jeweils zwei Moleküle der Azofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) miteinander über ein Cr⁺⁴-Zentralatom zu einem Cr⁺⁴-Komplex verbunden sind,
 R⁷ = H, CH₃, COOH, COOR mit R = C₁- bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, OCH₃ oder NO₂,

R⁸ = H,

5



10

R⁹ = H, CH₃, NO₂ oder SO₃H,
 15 R¹⁰ = H, OH, NH₂, NHR oder NR₂ mit R = C₁- bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl,
 R¹¹ = H, OH, NH₂, NHR oder NR₂ mit R = C₁- bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl,,
 20 R¹² = H, C₁- bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, oder SO₃H

Es können auch Gemische von unter die allgemeine Formeln (I) bis (V) fallenden Azofarbstoffen eingesetzt werden. Komponente (d) ist im erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemisch in Mengen von 0,001 bis 0,1, vorzugsweise 0,005 bis 0,02 Gewichtsteilen im lichtempfindlichen Gemisch enthalten.

25 Das erfindungsgemäße lichtempfindliche Gemisch kann noch weitere für die Druckplattenherstellung übliche Zusatzstoffe in untergeordneten Mengen von bis zu 20 Gewichtsteilen enthalten.

Zur Verhinderung der thermischen Polymerisation der Monomeren (b) können die erfindungsgemäßen Gemische Inhibitoren wie p-Methoxyphenol, Hydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol oder andere handelsübliche Inhibitoren enthalten. Voraussetzung für die Auswahl derartiger Inhibitoren ist das Fehlen einer nennenswerten Eigenabsorption im aktinischen Bereich, in dem der gleichzeitig verwendete Photoinitiator absorbiert.

30 Zur Steuerung der Härte der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische können allgemein aus der Kautschukverarbeitung bekannte Zusätze, wie Weichmacher angewendet werden. Beispielsweise ergibt der Zusatz von als Weichmacher wirkenden Paraffinölen in bestimmten Mengen weichelastische Schichten mit gutem Rückstellerverhalten. Zusätze von Oligomerstyrol, niedermolekularen Styrolcopolymerisaten, statistischen Styrol/Butadien-Copolymerisaten mit hohen Styrolgehalten und von α-Methylstyrol-Copolymerisaten erhöhen die Härte der belichteten Schichten.

35 Die erfindungsgemäßen Gemisch zeichnen sich durch ihre gute Verarbeitbarkeit bei der Herstellung von Schichten aus. Die Gemische können nach bekannten Verfahren hergestellt und zu Schichten gewünschter Schichtdicke verarbeitet werden. Beispielsweise können Schichten der Gemische aus Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln (Toluol, 40 Methylisobutylketon, Cyclohexan) durch Gießen auf entsprechende Schichtträger hergestellt werden. Ebenso können derartige Schichten durch Pressen, Extrudieren und Kalandrieren hergestellt werden.

Die Schichtstärke ist je nach Anwendungszweck leicht variabel, für lichtempfindliche Aufzeichnungselemente wie Flexodruckplatten wird sie zwischen 0,01 und 6,5 mm Dicke variiert.

45 Als Schichtträger für die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische eignen sich flexible Materialien wie Folien aus Polyethylenterephthalat, Polybutylenerephthalat, Polycarbonat mit ausreichend hohem Elastizitätsmodul, um als dimensionsstables Trägermaterial geeignet zu sein.

Als Haftschichten zwischen Schichten der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische und Schichtträgern können handelsübliche Ein- oder Zweikomponentenkleber verwendet werden, deren Art sich nach dem Schichtträgermaterial und nach den aufzubringenden photopolymerisierbaren Schichten richtet. Als häufig geeignete Kleber seien die handelsüblichen Reaktionskleber auf Polyurethan- und auf Polychloropren-Basis genannt, die durch Substrieren oder Gießen in geeigneter Schichtdicke auf die zu verbindenden Schichten aufgebracht werden können.

50 Es ist oft von Vorteil, auf die Schicht aus dem erfindungsgemäßen Gemisch noch eine haftfest verbundene, dünne, klebfreie Überzugsschicht aufzubringen, die bevorzugt aus einem harte, klebfreie, transparante und reißfeste Filme bildenden Polymeren, z.B. einem im Entwickler löslichen Polyamid, Copolyamid, Polyurethan oder Cycloautschuk mit hohem Cyclisierungsgrad besteht. Die Stärke dieser Überzugsschicht beträgt zweckmäßigerweise etwa 0,5 bis 20 µm. Durch diese Überzugsschicht ist z.B. eine klebfreie, blasenfreie Negativauflage bei der Relieldruckplattenherstellung möglich, die in manchen Fällen ohne diese wegen einer Oberflächenklebrigkeit der Schicht aus dem photopolymerisierbaren Gemisch nicht möglich ist. Bei der Entwicklung der belichteten Anteile der Schicht zur Reliefschicht wird

EP 0 553 662 B1

im allgemeinen die Überzugsschicht mit unvernetzten Schichtanteilen weggewaschen.

Es ist ferner oft vorteilhaft, die Überzugsschicht noch mit einer abziehbaren Schutzfolie, wie einer Polyesterfolie zu versehen, wobei diese auch zusammen mit der Überzugsschicht auf die photopolymerisierbare Schicht aufgebracht werden kann. Die Schutzfolie wird im allgemeinen vor der bildmäßigen Belichtung abgezogen, während die Überzugs-

5 schicht dabei im allgemeinen auf der Schicht verbleibt.

In an sich bekannter Weise können Schichten der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische durch bildmäßiges Belichten der Schicht und anschließendes Entfernen, insbesondere Auswaschen der unbelichteten bzw. unvernetzten Schichtanteile mit einem Entwicklerlössemittel zu Reliefformen verarbeitet werden, die für den Flexodruck besonders geeignet sind. Für die Belichtung, die in Form einer Flach- oder Rundbelichtung erfolgen kann, eignen sich 10 die üblichen Lichtquellen von aktinischem Licht, wie handelsübliche UV-Fluoreszenzröhren oder Quecksilberhochdrucklampen. Die emittierte Wellenlänge sollte bevorzugt bei 300 bis 400 nm liegen, bzw. auf die Eigenabsorption des 15 in der photopolymerisierbaren Schicht enthaltenen Photoinitiators abgestimmt sein. Beispiele geeigneter Entwicklerlössemittel für das Auswaschen der unvernetzten Anteile der Schicht zur Reliefentwicklung sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Tetrachlorethan, Kohlenwasserstoffe, wie z.B. hydrierte Erdölfraktionen, oder andere organische Lösungsmittel, wie z.B. Methylisobutylketon oder Mischungen solcher Lösungsmittel mit niederen Alkoholen zur Steuerung der Auswaschwirkung.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Herstellung eines Gemisches der Komponenten (a) bis (c) unter Mitverwendung eines Weichmachers und eines 20 Inhibitors gegen die thermische Polymerisation (= Gemisch A):

Es wurde ein Gemisch aus 80 Teilen eines Styrol/Isopren/Styrol-Dreiblockpolymeren (z.B. Cariflex® TR 1107 [aus 15 Gewichtsprozent Styrol und 85 Gewichtsprozent Isopren] der Fa. Deutsche Shell Chemie GmbH), 10 Teilen Hexandioldiacrylat, 10 Teilen Hexandioldimethacrylat, 10 Teilen eines Weißöls, welches 60 % paraffinisch gebundenen und 40 % naphthenisch gebundenen Kohlenstoff enthält, 0,7 Teilen 2,6-Di-tert.-butylkresol und 0,7 Teilen Benzildimethylketal hergestellt.

Vergleichsbeispiel 1 (=V1)

Aus Gemisch A wurde ohne weitere Zusätze eine Flexo-Rohplatte mit einer Schichtdicke von 2,84 mm hergestellt.

30 Zur Beurteilung der Belichtungseigenschaften wurde eine Belichtungsreihe in 3 min-Schritten erstellt. Als Belichter diente der nyloflex®-FIII-Flachbelichter der BASF L + F Aktiengesellschaft; zum Entwickeln wurde der nyloflex-FIII-Durchlaufwascher der BASF L + F Aktiengesellschaft mit nylosolv® (= Gemisch aus 80 Gew.% einer hydrierten Erdölfraktion und 20 Gew.% Pentanol) als Entwicklerlösungsmittel eingesetzt. Die Verarbeitung erfolgte gemäß der Arbeitsanleitung für nyloflex® FA (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Abt. Reproduktionstechnik).

35 Die erhaltenen Belichtungseigenschaften sind in Tabelle 2 unter V1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 2 (=V2)

In das Gemisch A wurden 120 ppm Rhodamin 3 GO (CI Basic Red 4) homogen eingemischt. Damit wurde eine 40 Flexo-Rohplatte mit einer Schichtdicke von 2,84 mm hergestellt. Die Weiterverarbeitung und Prüfung erfolgte wie in V1 beschrieben. Die damit erhaltenen Belichtungseigenschaften sind in Tabelle 2 unter V2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3 (= V3)

45 In das Gemisch A wurden 120 ppm Victoria Reinblau BO (CI Basic Blue 7) homogen eingemischt. Die Weiterverarbeitung und Prüfung erfolgte wie in V2 beschrieben. Die Belichtungseigenschaften sind in Tabelle 2 unter V3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 4 (= V4)

50 In das Gemisch A wurden 120 ppm Anthrachinonblau 2 GA (CI Acid Blue 7) homogen eingemischt. Die Weiterverarbeitung und Prüfung erfolgte wie in V2 beschrieben. Die Belichtungseigenschaften sind in Tabelle 2 unter V4 angegeben.

55 Beispiele 1 bis 10

In das Gemisch A wurden die unter 1 bis 10 in Tabelle 1 angegebenen Azofarbstoffe jeweils in Mengen von 120 ppm homogen eingemischt. Die Weiterverarbeitung und Prüfung erfolgte wie in V2 beschrieben. Die Belichtungsei-

EP 0 553 662 B1

genschaften sind in Tabelle 2 unter B1 bis B10 angegeben.

Tabelle 1:

| Nr. | Formel | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ |
|-----|----------------------|------------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|-----------------|
| 1 | (I) Cr ⁺⁴ | O ⁻ | NO ₂ | H | O ⁻ | Phenyl | CH ₃ |
| 2 | (I) Cr ⁺⁴ | COO ⁻ | H | H | O ⁻ | Phenyl | CH ₃ |
| 3 | (I) Cr ⁺⁴ | O ⁻ | NO ₂ | SO ₃ H | O ⁻ | Phenyl | CH ₃ |
| 4 | (I) Cr ⁺⁴ | COO ⁻ | H | H | O ⁻ | Phenyl | CH ₃ |
| 5 | (I) | H | H | H | OH | Phenyl | CH ₃ |

| Nr. | Formel | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ |
|-----|--------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------------------|----------------|
| 6 | (II) | NH ₂ | NH ₂ | - | H | H | H |
| 7 | (IV) | OH | H | CH ₃ | CH ₃ | 2-CH ₃ -phenylazo | H |
| 8 | (IV) | OH | H | - | CH ₃ | 2-CH ₃ -phenylazo | H |
| 9 | (IV) | OH | H | - | OCH ₃ | H | H |
| 10 | (IV) | OH | H | - | H | H | H |

Tabelle 2

| Beispiel/ Vergleichsbeispiel | Farbstoff: | Konz. ppm | VBZ sec | UBG min | OBG min | BLS min |
|---------------------------------|--------------------------|-----------|---------|---------|---------|---------|
| V1 | - | 0 | 15 | 9 | 12 | 3 |
| V2 | Rhodamin 3 GO | 120 | 30 | 12 | 12 | 0 |
| V3 | Victoria Reinblau BO | 120 | 40 | 9 | 12 | 3 |
| V4 | Anthrachinonblau 2 GA | 120 | 25 | 9 | 9 | 0 |
| B1 | Nr. 1 | 120 | 60 | 9 | 18 | 9 |
| B2 | Nr. 2 | 120 | 60 | 9 | 18 | 9 |
| B3 | Nr. 3 | 120 | 30 | 9 | 18 | 9 |
| B4 | Nr. 4 | 120 | 50 | 9 | 18 | 9 |
| B5 | Nr. 5 | 120 | 180 | 9 | 18 | 9 |
| B6 | Nr. 6 | 120 | 200 | 9 | 18 | 9 |
| B7 | Nr. 7 | 120 | 45 | 9 | 21 | 12 |
| B8 | Nr. 8 | 120 | 60 | 12 | 30 | 28 |
| B9 | Nr. 9 | 120 | 60 | 9 | 21 | 12 |
| B10 | Nr. 10 | 120 | 140 | 9 | 30 | 21 |

VBZ = "Vorbelichtungszeit", die notwendig ist, um eine Relieftiefe von 0,7 mm zu erhalten.

UBG = "untere Belichtungsgrenze" ist diejenige Zeit, bei der a) ein Liniengitter aus 55 µm-Linien, b) freistehende Punkte mit einem Durchmesser von 250 µm und c) ein Raster von 3 % Tonwert gut versockelt sind, bei Relieftiefen bis 0,7 mm.

OBG = "obere Belichtungsgrenze" ist die Zeit, bei der die Zwischentiefe eines negativen Punktes von 400 µm Durchmesser mindestens 70 µm beträgt.

BLS = "Belichtungsspielraum" ist die Differenz aus OBG und UBG.

55 Patentansprüche

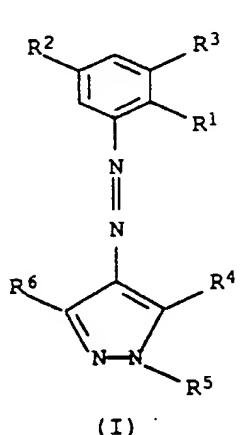
1. Lichtempfindliches Gemisch, im wesentlichen bestehend aus

(a) mindestens einem Blockcopolymerisat aus Styrol, Butadien und/oder Isopren,
 (b) mindestens einer photopolymerisierbaren mindestens einfach olefinisch ungesättigten organischen Ver-
 bindung,
 (c) mindestens einem Photoinitiator,
 und
 (d) mindestens einem Farbstoff,

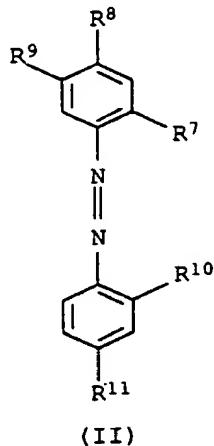
dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch als Farbstoff (d) mindestens einen Azofarbstoff einer der allgemeinen
 Formeln (I) bis (V) enthält

10

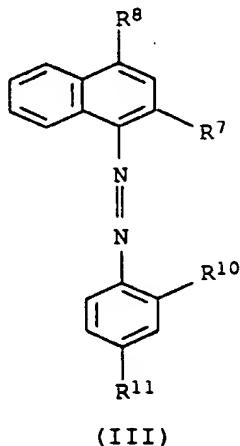
15



20

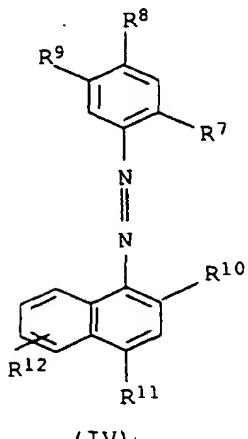


25

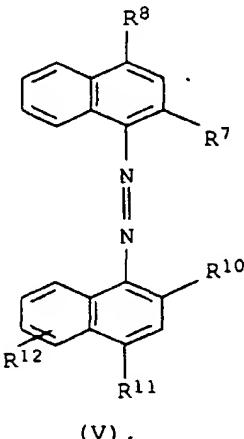


30

35



40



45

50

worin

55

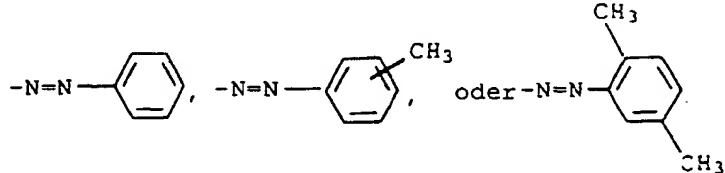
R¹ = H, OH, O⁻, COOH oder COO⁻

R² = H oder NO₂,

R³ = H oder SO₃H,

R⁴ = H, OH oder O⁻

R⁵ = H oder Phenyl,
R⁶ = H oder CH₃, mit der Maßgabe, daß für den Fall R¹ = O⁻ oder COO⁻ und R⁴ = O⁻ jeweils zwei Moleküle der Azofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) miteinander über ein Cr⁺⁴-Zentralatom zu einem Cr⁺⁴-Komplex verbunden sind,
R⁷ = H, CH₃, COOH, COOR mit R = C₁- bis C₁₂-Alkyl, OCH₃ oder NO₂,
R⁸ = H,



20 R⁹ = H, CH₃, NO₂ oder SO₃H,
 R¹⁰ = H, OH, NH₂, NHR oder NR₂ mit R = C₁- bis C₁₂-Alkyl,
 R¹¹ = H, OH, NH₂, NHR oder NR₂ mit R = C₁- bis C₁₂-Alkyl,
 R¹² = H, C₁- bis C₁₂-Alkyl oder SO₃H.

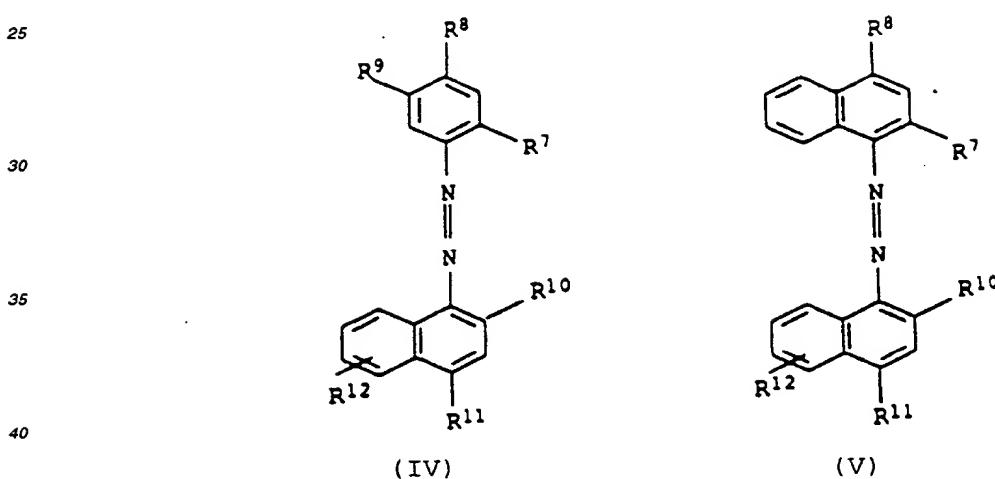
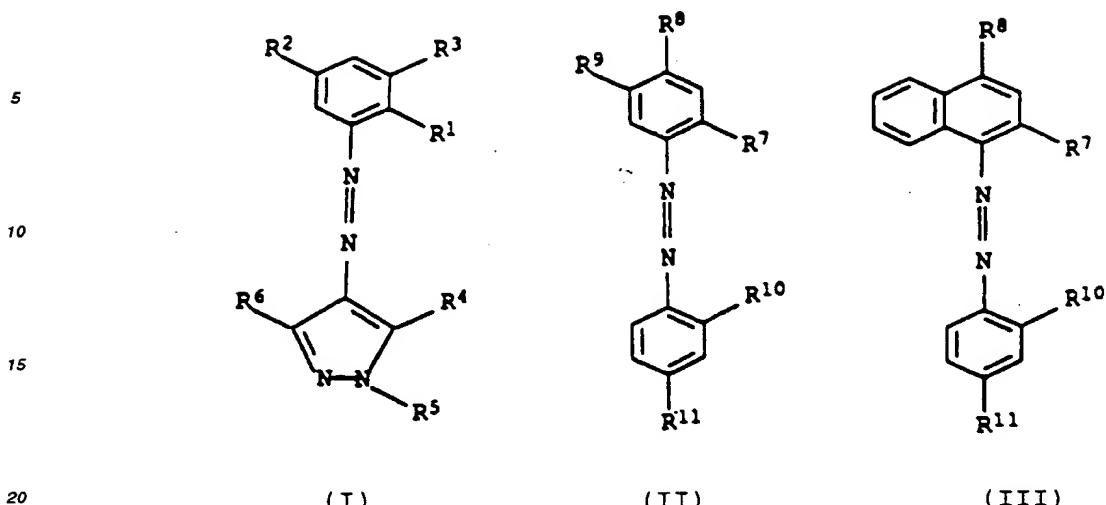
25 2. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß es 60 bis 90 Gewichtsteile der Komponente (a),
 1 bis 20 (b),
 0,01 bis 10 (c)
30 und
 0,001 bis 0,1 (d)
 enthält.

35 3. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Zusatz eines Weich-
 machers und/oder eines Inhibitors gegen die thermische Polymerisation enthält.

40 4. Verfahren zur Herstellung von Relief- und Druckformen durch bildmäßiges Belichten einer auf einen Träger auf-
 gebrachten lichtempfindlichen Schicht mit aktinischem Licht und Entwickeln der Reliefform durch Auswaschen der
 unbelichteten Schichtanteile, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht im wesentlichen aus dem
 lichtempfindlichen Gemisch gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche besteht.

Claims

45 1. A photosensitive mixture consisting essentially of
(a) at least one block copolymer of styrene, butadiene and/or isoprene,
(b) at least one photopolymerizable olefinically at least monounsaturated organic compound,
(c) at least one photoinitiator, and
50 (d) at least one dye,
wherein said dye (d) comprises at least one azo dye of one of the general formulae (I) to (V)



where

45

R¹ = H, OH, O⁻, COOH or COO⁻,

R² = H or NO₂,

R³ = H or SO₃H,

R⁴ = H, OH or O⁻,

50

R⁵ = H or phenyl,

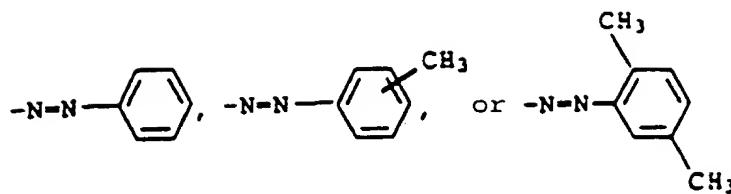
R⁶ = H or CH₃,

55

with the proviso that if R¹ = O⁻ or COO⁻ and R⁴ = O⁻ two molecules of the azo dyes of the general formula (I) combine with one another via a Cr⁺⁴ central atom to form a Cr⁺⁴ complex,

R⁷ = H, CH₃, COOH, COOR where R = C₁- to C₁₂-alkyl, OCH₃ or NO₂,

R⁸ = H,



10 R⁹ = H, CH₃, NO₂ or SO₃H,
 R¹⁰ = H, OH, NH₂, NHR or NR₂ where R = C₁- to C₁₂-alkyl,
 R¹¹ = H, OH, NH₂, NHR or NR₂ where R = C₁- to C₁₂-alkyl,
 R¹² = H, C₁- to C₁₂-alkyl or SO₃H.

15 2. A photosensitive mixture as claimed in claim 1, comprising

from 60 to 90 parts by weight of component (a),
from 1 to 20 (b),
from 0.01 to 10 (c)
and
from 0.001 to 0.1 part by weight of component (d)

3. A photosensitive mixture as claimed in claim 1 or 2, comprising a plasticizer and/or a thermal polymerization inhibitor.

25

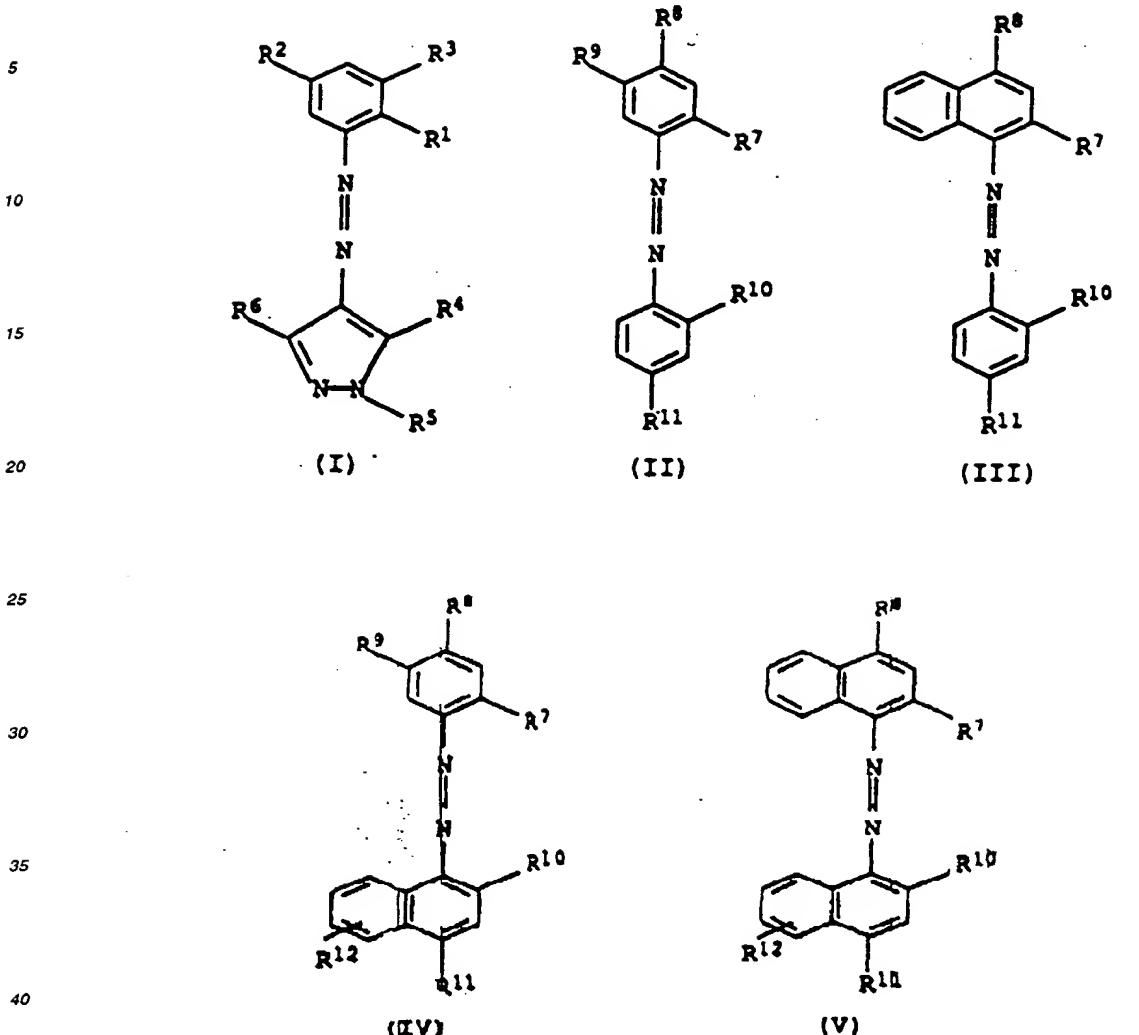
4. The process for producing relief and printing plates by subjecting a supported photosensitive layer to imagewise exposure under actinic light and developing the relief plate by washing out the nonirradiated parts of the layer, wherein the photosensitive layer consists essentially of the photosensitive mixture of any one of the preceding claims.

Reverendations

1. Mélange sensible à la lumière, constitué essentiellement

- (a) d'au moins un copolymère séquencé formé à partir de styrène, de butadiène et/ou d'isoprène,
- (b) d'au moins un composé organique photopolymérisable ayant au moins une insaturation oléfinique simple,
- (c) d'au moins un photoamorceur et
- (d) d'au moins un colorant.

caractérisé en ce que le mélange contient en tant que colorant (d), au moins un colorant azoïque d'une des formules générales (I) à (V)



45 dans lesquelles

R¹ = H, OH, O⁻, COOH ou COO⁻

R² = H ou NO₂,

R³ = H ou SO₃H

50 R⁴ = H, OH ou O⁻,

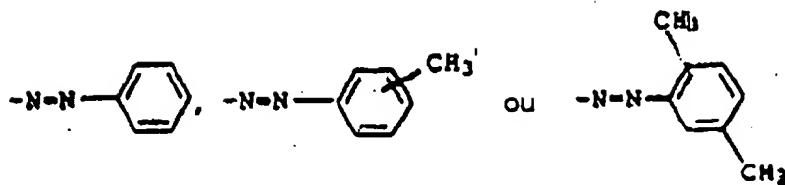
R⁵ = H ou un groupement phényle,

R⁶ = H ou un groupement CH₃,

étant spécifié que lorsque R¹ = O⁻ ou COO⁻ et R⁴ = O⁻, deux molécules du colorant azoïque de formule générale (I) sont reliées entre elles à chaque fois par un atome central de Cr⁴⁺ en un complexe de Cr⁴⁺,

55 R⁷ = H, CH₃, COOH, COOR avec R = un groupement alkyle en C₁-C₁₂, OCH₃ ou NO₂

R⁸ = H,



10

R⁹ = H, CH₃, NO₂ ou SO₃H,R¹⁰ = H, OH, NH₂, NHR ou NR₂ avec R = un groupement alkyle en C₁-C₁₂,R¹¹ = H, OH, NH₂, NHR ou NR₂ avec R = un groupement alkyle en C₁-C₁₂,R¹² = H, un groupement alkyle en C₁-C₁₂ ou SO₃H.

15

2. Mélange sensible à la lumière selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient

20

| | |
|-----------|------------------------------------|
| 60-90 | parties en poids du composant (a), |
| 1-20 | parties en poids du composant (b), |
| 0,01-10 | parties en poids du composant (c), |
| 0,001-0,1 | partie en poids du composant (d). |

25

3. Mélange sensible à la lumière selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient un ajout d'un agent de blanchiment et/ou d'un inhibiteur de polymérisation thermique.

30 4. Procédé de préparation de moules à relief et de matrices par exposition à une lumière actinique formant une image, d'une couche sensible à la lumière déposée sur un support, et révélation du moule à relief par élimination par lavage de la partie de la couche non soumise à l'exposition, caractérisé en ce que la couche sensible à la lumière est essentiellement constituée du mélange sensible à la lumière selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.

35

40

45

50

55